



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): J.Y. Kim Primary Examiner: Fred G. Prince
Serial No.: 10/708,001 TC/AU: 1754
Filed: January 31, 2004
For: LIGNOCELLULOSE-BASED ANION-ABSORBING MEDIUM (LAM)

CERTIFICATE OF EXPRESS MAILING
ED 412301627 US

Date of Deposit: September 13, 2007

I hereby certify that the following attached paper(s) and/or fee(s)

1. Certificate of Express Mailing;
2. Transmittal Form;
3. Letter submitting Convention Priority document;
4. Certified copy of Republic of Korea Patent Application No. 10-2003-0064186; and
5. Return Postcard.

are being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 C.F.R. '1.10 on the date indicated above and is addressed to Commissioner of Patents and Trademarks; P.O. Box 1450; Alexandria, VA 22313-1450.

VICTORIA INGRAM

(Typed or printed name of person mailing paper(s) and/or fee)

(Signature of person mailing paper(s) and/or fee)

Correspondence Address:

Langdale Vallotton, LLP
Post Office Box 1547
1007 North Patterson Street
Valdosta, GA 31603-1547

ED 412301627 US



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): J.Y. Kim Primary Examiner: Fred G. Prince
Serial No.: 10/708,001 TC/AU: 1724
Filed: January 31, 2004
For: LIGNOCELLULOSE-BASED ANION-ADSORBING MEDIUM (LAM)
and process for making and using same for the selective removal of
phosphate and arsenic anionic contaminants from aqueous solutions.

LETTER SUBMITTING PARIS CONVENTION PRIORITY DOCUMENT

Hon. Commissioner for Patents
Post Office Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicant and undersigned counsel express their sincere appreciation to Primary Examiner Fred G. Prince for his thorough and careful study of the file for the above-identified patent application. Mr. Prince's review showed that the Convention priority document needed to support applicant's claim to the benefit of the September 16, 2003 filing date for Republic of Korea Patent Application No. 2003-0064186 was not in the Patent and Trademark Office file. Accordingly, enclosed herewith is a certified copy of the parent Republic of Korea Application No. 2003-0064186 for addition to the United States application file.

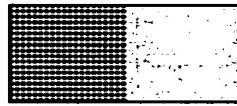
In passing, attention is invited to the fact that the claim for Convention Priority for the instant United States application that derived from the Republic of Korea '186 application was lodged at the time the United States application was filed.

In summary, the Examiner is urged to add the enclosed Korean '186 application to the file for this '001 United States application.

Examiner Prince, moreover, also is asked to telephone applicant's counsel at the number noted below if it will advance the prosecution of this case.

Respectfully submitted,
John P. Sinnott
John P. Sinnott
Registration No. 21,001

September 13, 2007
Correspondence Address:
Langdale Vallotton, LLP
Post Office Box 1547
1007 North Patterson Street
Valdosta, GA 31603-1547



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출 원 번 호 : 10-2003-0064186

Application Number

출 원 년 월 일 : 2003년 09월 16일

Filing Date SEP 16, 2003

출 원 인 : 에이치투오 테크놀로지스 엘엘씨

Applicant(s) H2O Technologies, LLC

2007년 08월 30일



특 허 청

COMMISSIONER



◆ This certificate was issued by Korean Intellectual Property Office. Please confirm any forgery or alteration of the contents by an issue number or a barcode of the document below through the KIPOnet- Online Issue of the Certificates' menu of Korean Intellectual Property Office homepage (www.kipo.go.kr). But please notice that the confirmation by the issue number is available only for 90 days.

ED 412301627 US

【서지사항】

【서류명】	명세서 등 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2004.11.11
【제출인】	
【명칭】	에이치투오 테크놀로지스 엘엘씨
【출원인코드】	5-2004-023031-3
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	서만규
【대리인코드】	9-1998-000260-4
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2003-0064186
【출원일자】	2003.09.16
【발명의 명칭】	철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아 제조방법
【제출원인】	
【발송번호】	9-5-2004-0389185-71
【발송일자】	2004.09.20
【보정할 서류】	명세서등
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	별지와 같음
【보정방법】	별지와 같음
【보정내용】	별지와 같음
【취지】	특허법시행규칙 제13조 · 실용신안법시행규칙 제8조의 규정에의하여 위 와 같 이 제출합니다.

대리인

서만규 (인)

【수수료】

【보정료】	3,000 원
【추가심사청구료】	0 원
【기타 수수료】	0 원
【합계】	3,000 원
【첨부서류】	1. 보정내용을 증명하는 서류_1통

【보정서】

【보정대상항목】 청구항 10

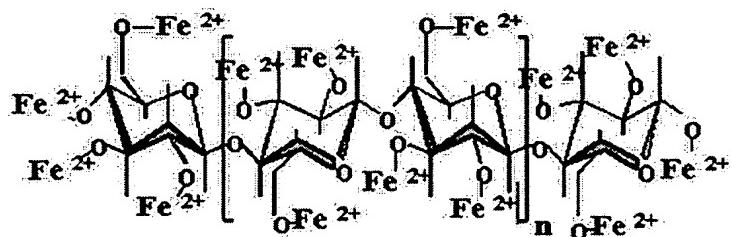
【보정방법】 정정

【보정내용】

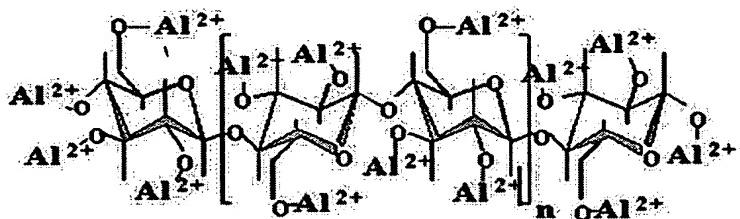
【청구항 10】

제1항의 제조방법에 의해 제조되어, 하기 화학식 1 또는 2, 화학식 3 또는 4에 따라서 셀룰로즈와 리그닌에 붙어 있는 수산기의 수소가 철 또는 알루미늄으로 치환되어 있는, 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈에 인 또는 비소를 흡착시키고, 이로 인해 흡착능력이 저하된 상기 리그노셀룰로즈를 알카리용액에 넣어 반응시킨 후, 산으로 중화 처리하는 것을 특징으로 하는 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아의 재생방법.

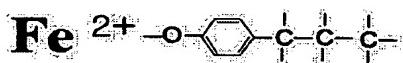
[화학식 1]



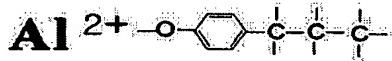
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



【보정대상항목】 청구항 14

【보정방법】 정정

【보정내용】

【청구항 14】

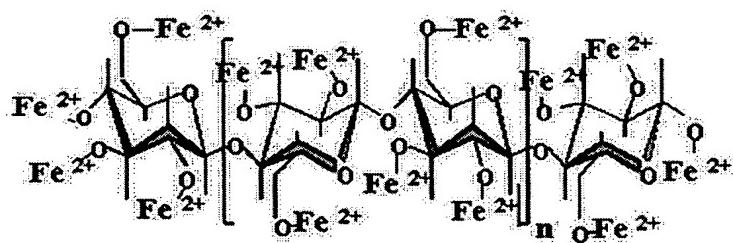
수처리용 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아에 있어서,

상기 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아는 제1항의 제조방법에 의해 제조되어, 하기 화학식 1 또는 2, 화학식 3 또는 4에 따라서 셀룰로즈와 리그닌에 붙어 있는 수산기의 수소가 철 또는 알루미늄으로 치환되어 있으며,

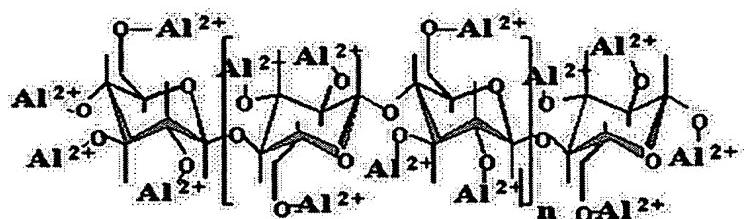
해수, 담수 및 오폐수 등의 용존성 인 또는 지하수 및 광산 폐수 등의 용존

성 비소를 제거하기 위하여 사용되는 것을 특징으로 하는 수처리용 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아.

[화학식 1]



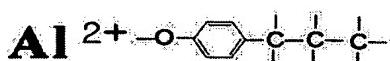
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



【서지사항】

【서류명】 출원인 변경 신고서

【수신처】 특허청장

【제출일자】 2004.06.28

【구명의인(양도인)】

【성명】 김주영

【출원인코드】 4-1995-126487-5

【사건과의 관계】 출원인

【신명의인(양수인)】

【명칭】 에이치투오 테크놀로지스 엘엘씨

【출원인코드】 5-2004-023031-3

【대리인】

【성명】 서만규

【대리인코드】 9-1998-000260-4

【사건의 표시】

【출원번호】 10-2003-0064186

【출원일자】 2003.09.16

【심사청구일자】 2003.09.16

【발명의 명칭】 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈미디아 제조방법

【변경원인】 전부양도

【취지】 특허법 제38조제4항 · 실용신안법 제20조 · 의장법 제24조 및 상표법

제12조 제1항의 규정에 의하여 위와 같이 신고합니다.

대리인

서만규 (인)

【수수료】 13,000 원

【첨부서류】 1. 양도증_1통 2. 위임장_2통 3. 기타첨부서류[사유서]_1통

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2003.09.16
【국제특허분류】	C02F 003/00
【발명의 국문명칭】	철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아 제조방법
【발명의 영문명칭】	Manufacturing Method of Lignocellulose Media Coupled with Fe or Al
【출원인】	
【성명】	김주영
【출원인코드】	4-1995-126487-5
【대리인】	
【명칭】	특허법인씨엔에스
【대리인코드】	9-2003-100065-1
【지정된변리사】	손원, 염승윤
【포괄위임등록번호】	2003-058041-3
【발명자】	
【성명】	김주영
【출원인코드】	4-1995-126487-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이범구
【성명의 영문표기】	LEE, Beom Goo
【주민등록번호】	641024-1XXXXXXX
【우편번호】	200-170
【주소】	강원도 춘천시 퇴계동 916-3번지 26/1 그린타운아파트 103 동 301호

【국적】 KR

【심사청구】 청구

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다.

대리인

특허법인씨엔에스 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	5 면	5,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	15 항	589,000 원
【합계】	623,000 원	
【감면사유】	개인(70%감면)	
【감면후 수수료】	186,900 원	
【첨부서류】	1. 요약서 · 명세서(도면)_1통	

【요약서】

【요약】

본 발명은 셀룰로즈($(C_6H_{10}O_5)_n$)와 리그닌(phenyl propane, C₆-C₉)에 불어 있는 수산기(OH⁻)의 수소(H)를 철(Fe) 또는 알루미늄(Al)으로 치환시킨 리그노셀룰로즈 미디아(lignocellulose media)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 물에 철 또는 알루미늄을 함유하는 화합물을 용해시킨 다음, 산을 첨가하여 철 또는 알루미늄을 해리시키는 제 1단계; 리그노셀룰로즈를 상기 수용액에 넣어 철 또는 알루미늄을 흡수시키는 제 2단계; 및 철 또는 알루미늄이 흡수된 상기 리그노셀룰로즈를 고정액 또는 고정가스를 사용하여, 셀룰로즈와 리그닌에 불어 있는 수산기의 수소를 철 또는 알루미늄으로 치환시키는 제 3단계;로 이루어진다.

본 발명에 의하면, 흡착능력이 현재까지 제품화된 흡착미디아에 비해 아주 높아서 해수, 담수 및 오페수 등의 인 뿐만 아니라 지하수 및 광산 폐수 등의 비소를 효과적으로 제거할 수 있고, 또한 본 발명에 의한 재생방법에 따르면 본래의 흡착능력까지 재생이 가능하여 경제적인 측면에서 큰 효과가 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

리그노셀룰로즈, 셀룰로즈, 리그닌, 철, 알루미늄, 인, 비소

【명세서】

【발명의 명칭】

철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아 제조방법 {Manufacturing Method of Lignocellulose Media Coupled with Fe or Al}

【도면의 간단한 설명】

- <1> 도 1은 본 발명에 의한 일반 형상의 리그노셀룰로즈 미디아의 종류수 및 인공해수에서의 흡착실험 결과를 나타내는 도표.
- <2> 도 2는 본 발명에 의한 펠렛 형상의 리그노셀룰로즈 미디아의 종류수 및 인공해수에서의 흡착실험 결과를 나타내는 도표.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <3> 본 발명은 셀룰로즈($(C_6H_{10}O_5)_n$)와 리그닌(phenyl propane, C_6-C_9)에 불어 있는 수산기(OH^-)의 수소(H)를 철(Fe) 또는 알루미늄(Al)으로 치환시킨 리그노셀룰로즈 미디아(lignocellulose media)를 (이하, 철 또는 알루미늄이 결합된 리그노셀룰로즈 미디아라고 한다.) 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게 해수, 담수 및

오페수 중의 인(Phosphate) 뿐만 아니라 지하수 및 광산 폐수 중의 비소(Arsenic)를 효과적으로 제거할 수 있는 미디아(media)로서 철 또는 알루미늄이 결합된 리그노셀룰로즈를 제조하는 방법에 관한 것이다.

<4> 상기 리그노셀룰로즈는 식물의 주요 구성성분을 말하는 것으로, 예를 들어 나무(wood), 종이(paper), 면(cotton)등과 같은, 셀룰로즈(cellulose)와 리그닌(lignin)이 함유된 모든 물질을 포함한다.

<5> 일반적으로 해수, 담수 및 오페수 중의 인은 적조현상과 부영양화 등의 수질 오염을 초래하고, 지하수 및 광산 폐수 중의 비소는 음료수의 직, 간접적인 오염을 초래하여 인간 및 동, 식물의 생명을 위협하고 있다. 따라서 전세계적으로 인 및 비소의 처리에 많은 노력을 기울여 왔다.

<6> 해수, 담수 및 오페수 중의 인을 제거하기 위한 종래의 방법으로, 오염물질이 광범위한 지역에 걸쳐 유출되어 오염을 일으키는 비점원오염(non point source pollution)의 경우에는 경제적으로 사용할 방법이 없는 실정이며, 공장폐수와 같이 오염물질이 특정한 지점에서 배출되어 오염을 일으키는 점원오염(point source pollution)의 경우에는 화학적 침전법, 생물학적 처리법, MBR(membrane bioreactor) 공정, 이온 교환법, 흡착방법 등이 제안된 바 있다.

<7> 지하수 및 광산 폐수 중의 비소를 제거하기 위한 종래의 방법으로는 이온 교

환법 및 막공정 등이 제안된 바 있다.

- <8> 종래의 화학적 침전법은 중소규모 하폐수처리장에서 많이 사용되고 있으나, 오폐수 중 인의 농도가 낮아질수록 그 처리 능력이 급속히 떨어지고, 일반 하수의 경우 처리효과가 60%를 넘기 힘들다는 문제가 있다. 또한 침전시켜 처리해야 할 슬러지(sludge)의 양이 많고, 이 슬러지 처리에 대한 추가 비용이 소요되며 슬러지 처리 후 매립을 해야 하는 문제점이 있다.
- <9> 종래의 생물학적처리 및 화학적 응집방법은 생물학적처리 후에 침전지 및 침전지 방류수에 화학 약품을 넣어 인을 제거하는 방법으로, 중대규모 하폐수처리장에서 많이 사용되고 있다. 이 방법은 화학적침전법보다 인의 제거 효율이 좋으나, 평균 70~80% 제거효율에 그친다. 또한 이 방법 역시 오폐수 중 인의 농도가 낮은 경우 효율이 급격히 떨어지며, 화학적 침전법에 의한 처리보다 슬러지가 더 많이 생기므로 추가 비용이 소요되고 슬러지처리 후 매립을 해야하는 문제점이 있다.
- <10> 종래의 MBR공정은 MF(micro filter) 또는 UF(ultra filter)를 사용하며, 대개 반응조에 응집제를 넣어 계속 인의 방출을 보류시키다가 1년에 1~2번 반응조를 청소하는 방법으로, 반응조 농축수를 다시 한번 더 침전 및 기타 방법으로 처리해야만 하는 문제점이 있다.
- <11> 종래의 이온교환법(ion exchange)은 첨단 반도체, 전자산업체 및 염색 산업 등에서 이온교환수지를 사용하고 있으나, 이는 전처리된 용수를 사용하여야 하며, 가격이 너무 비싸다. 따라서 특수 산업 목적으로는 사용하고 있으나, 점원 및 비점

원에서의 인 제거공정과 비소 제거공정 목적으로 사용하기는 부적합하다.

<12> 그 밖에 기타 막(membrane)공정이 있는데, 이는 비소를 막(membrane)을 이용하여 물리적으로 처리하는 방법으로, NF(nano-filter)와 R/O process(역삼투압방식)가 필요하여 유지 관리비 등 비용이 많이 드는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<13> 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점을 해소하기 위한 것으로서, 해수, 담수 및 오페수 등의 인 뿐만 아니라 지하수 및 광산 폐수 등의 비소를 제거할 수 있고, 인 또는 비소의 농도가 낮은 상수원에서도 높은 흡착능력을 가지며, 가격이 저렴하고, 인체에 무해한 자연물질인, 리그노셀룰로즈에 철 또는 알루미늄을 결합시킨 미디아를 제조하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성】

<14> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 물에 철 또는 알루미늄을 함유하는 화합물을 용해시킨 다음, 산(acid)을 첨가하여 철 또는 알루미늄을 해리시키는 제 1단계; 리그노셀룰로즈를 상기 수용액에 넣어 철 또는 알루미늄을 흡수시키는 제 2 단계; 및 철 또는 알루미늄이 흡수된 상기 리그노셀룰로즈를 고정액 또는 고정가스를 사용하여, 셀룰로즈와 리그닌에 붙어 있는 수산기의 수소를 철 또는 알루미늄으

로 치환시키는 제 3단계; 를 포함하는 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아 제조방법을 제공한다.

<15> 또한 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 상기 제조방법에 의해 제조된 리그노셀룰로즈에 인 또는 비소를 흡착시키고, 이로 인해 흡착능력이 저하된 상기 리그노셀룰로즈를 알카리용액에 넣어 반응 시킨 후, 산으로 중화 처리하는 것을 특징으로 하는 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아의 재생방법을 제공한다.

<16> 본 발명은, 상기 제조방법에 의해 제조되고, 해수, 담수 및 오페수 중의 용존성 인 또는 지하수 및 광산 폐수 중의 용존성 비소를 제거하기 위하여 사용되는 수처리용 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아를 제공한다.

<17> 이하, 본 발명에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

<18> 본 발명에 의한 리그노셀룰로즈 미디아를 제조하기 위하여, 먼저 물에 철 또는 알루미늄을 함유하는 화합물을 용해시킨다. 상기 철 또는 알루미늄을 함유하는 화합물로는 FeI_2 , FeCl_2 , FeCl_3 , FeBr_2 , FeBr_3 , FeF_2 , FeF_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FePO_4 , AlI_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , AlF_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, AlPO_4 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 FeCl_3 또는 AlCl_3 를 사용할 수 있다. FeCl_3 또는 AlCl_3 등과 같은 상기 철 또는 알루미늄을 함유하는 화합물의 첨가량은 0.01 M ~ 3.0 M이며, 바람직하게는 0.1 M ~ 1.0 M이다. 만일 0.01 M 이하이면 일정량의 철 또는 알루미늄을 리그

노셀룰로즈에 흡수시키는데 많은 시간이 필요하고, 3.0 M 이상이면 철 또는 알루미늄이 리그노셀룰로즈에 과잉 흡수되어 다음 단계에서 철 또는 알루미늄을 리그노셀룰로즈에 고정시킬 때 잉여 철 또는 알루미늄이 다량 생성되기 때문에 오히려 인 또는 비소 처리 효율을 저하시킨다.

<19> 상기 철 또는 알루미늄을 함유하는 화합물을 용해시킨 수용액에 산을 첨가하는데, 이는 철 또는 알루미늄이 용액상에서 해리되는 것을 돋고 해리된 철 또는 알루미늄이 재결정되는 것을 방지함으로써 보다 균일한 철용액 또는 알루미늄용액을 만들기 위해서이다. 수용액에 해리시키는 산으로는 HCl, H₂SO₄, HNO₃를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 HCl을 사용할 수 있다. 상기 첨가되는 HCl 등과 같은 산의 농도는 0.1 M ~ 1.0 M 이다. 산의 농도가 0.1 M 이하에서는 철 또는 알루미늄의 재결정을 방지할 수 없고, 산의 농도가 1.0 M 정도이면 철 또는 알루미늄이 해리되는데 충분하므로 1.0 M 이상의 농도는 불필요하다.

<20> 철 또는 알루미늄이 해리된 상기 수용액에 리그노셀룰로즈를 넣어 철 또는 알루미늄을 흡수시키고, 상기 철 또는 알루미늄을 흡수시킨 리그노셀룰로즈를 상온에서 건조시킨다. 건조 후 고정액(fixing solution) 또는 고정가스(fixing gas)를 사용하여, 셀룰로즈와 리그닌에 붙어 있는 수산기의 수소를 철 또는 알루미늄으로 치환시킨다. 상기 고정액 또는 고정가스는 알카리용액 또는 알카리가스이고, 바람직하게는 NaOH, KOH, Ca(OH)₂, NH₄OH이며, 더 바람직하게는 NH₄OH 용액 또는 NH₄OH

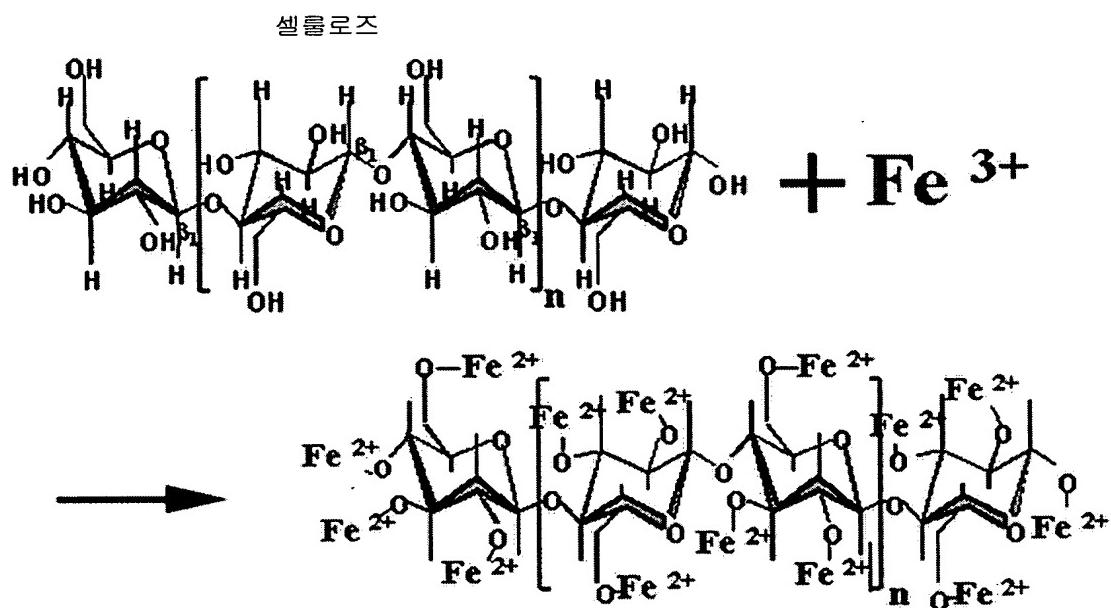
가스를 사용할 수 있다.

<21> NH_4OH 등과 같은 알카리용액의 농도는 1M ~ 8M 이 바람직하며, 알카리용액의 농도가 1M 이하이면 반응이 일어나기 어렵고, 알카리용액의 농도가 8M 이상이면 리그노셀룰로즈 표면에 철 또는 알루미늄의 층이 형성되어 유효면적이 감소하고, 철 또는 알루미늄의 탈리현상이 일어 날 수 있다. NH_4OH 등과 같은 알카리가스의 경우 도 1M ~ 8M 이 바람직하며, 알카리 가스의 농도가 1M이하이면 반응시간이 많이 소요되고 치환반응이 잘 일어나지 않고, 알카리가스의 농도가 8M 이상이면 치환반응 속도가 현저하게 떨어지고 치환된 철 또는 알루미늄의 양이 감소 할 수 있다.

<22> 철 또는 알루미늄을 고정시킬 때 반응시간은 10초 내지 10분정도가 적절하다.

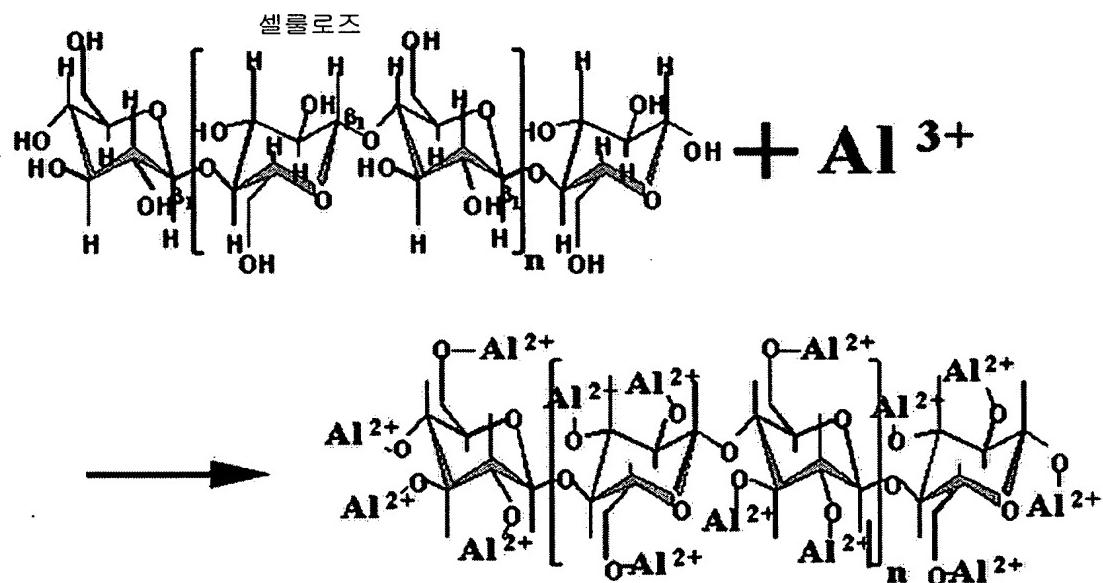
<23> 셀룰로즈와 리그닌에 붙어 있는 수산기의 수소를 철 또는 알루미늄으로 치환한 리그노셀룰로즈는 아래 반응식과 같이, 산화철(FeO) 또는 산화알루미늄(AlO)의 형태로 리그노셀룰로즈 표면에 결합하게 된다. 마지막으로 상기 철 또는 알루미늄이 결합된 리그노셀룰로즈를 중류수에 넣어 미반응되거나 잔류한 철 또는 알루미늄을 씻어 내면 된다.

【반응식 1】



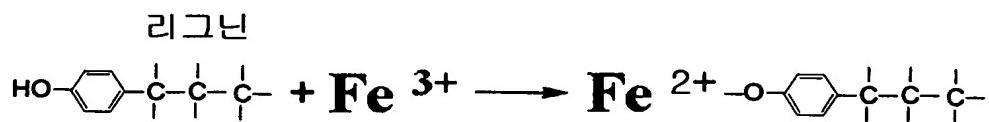
<24>

【반응식 2】



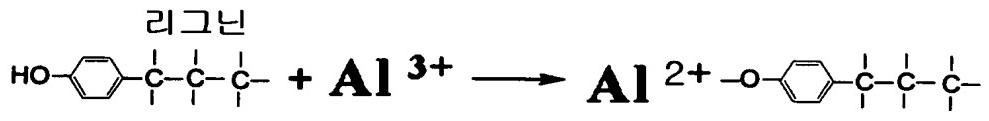
<25>

【반응식 3】



<26>

【반응식 4】



<27>

- <28> 상기 제조방법에 의한 리그노셀룰로즈 미디아는 펠렛 형상일 수 있으며, 펠렛형상으로 만드는 방법을 설명하면 다음과 같다.

<29> 종이시트를 적당한 직경이 될 때까지 꼼꼼히 감아 막대형태로 만들고, 무독성 및 불용해성 접착제를 사용하여 종이 끝을 붙인다. 잘 말아진 종이막대를 적당한 길이로 자르는데, 종이막대의 직경 및 길이는 사용자의 요구에 따라 결정되며, 어떠한 직경 및 길이라도 무방하다. 또한 액화 셀룰로즈 및 액화 목재 등도 펠렛으로 제조될 수 있다.

<30> 또한 리그노셀룰로즈의 표면에 리그닌을 더 코팅시키고, 리그닌이 코팅된 리그노셀룰로즈를 상기와 같은 제조방법에 따라 철 또는 알루미늄을 결합시킬 수 있다. 이는 리그노셀룰로즈의 내부에 포함된 리그닌을 표면에 한번 더 코팅시킴으로써, 리그닌의 철 또는 알루미늄의 결합을 더 증진시킬 수 있다. 이하 리그닌을 코팅시키는 방법을 설명하기로 한다.

<31> 다이제스터(digester)에 250ml의 아황산펄프 폐액을 채운 후 리그노셀룰로즈 미디아를 침적시킨다. 다이제스터를 밀폐시킨 후 1시간에 걸쳐서 110°C 이상으로 온도를 상승시키면 아황산펄프 폐액에 녹아있는 리그닌이 축합반응을 일으키게 된다. 상기 축합반응을 일으킨 리그닌이 리그노셀룰로즈의 표면에 코팅되는 것이다.

상기 리그닌이 코팅된 리그노셀룰로즈는 상기와 동일한 방법으로 철 또는 알루미늄을 결합시킬 수 있다.

<32> 상기 리그노셀룰로즈를 재생하는 방법에 대해 설명하면 다음과 같다.

<33> 흡착능력이 저하된 리그노셀룰로즈를 알카리용액에 넣어 조금씩 흔들어 준다. 상기 알카리용액은 NaOH, KOH, Ca(OH)₂, NH₄OH 을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 NaOH 용액을 사용할 수 있다. 1.0% ~ 5.0% NaOH 등과 같은 알카리용액의 농도가 1.0% 이하이면 반응속도가 늦어지고, 알카리용액의 농도가 5.0%이면 재생에 충분한 양이므로 그 이상을 사용하는 것은 경제적으로 불필요하기 때문이다. 알카리용액에서 약 1분 내지 60분 동안 반응 시킨 후, 상기 리그노셀룰로즈를 물로 씻는다. 물에 산을 첨가하여 NaOH와 반응시켜, 상기 리그노셀룰로즈를 중화 처리하면, 다시 흡착능력을 회복하게 되고 재사용이 가능하게 된다. 상기 산으로는 HCl, H₂SO₄, HNO₃ 를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 HCl을 사용할 수 있다.

<34> 마찬가지로 상기 리그노셀룰로즈는 펠렛 형상으로 사용될 수 있으며, 펠렛 형상은 상기 설명한 바에 따라 제조될 수 있다.

<35> 또한 바람직하게는 저농도 NaOH로 재생한 후 그 용액을 증발시키면, 인이 풍부한 알카리성 비료를 얻을 수 있으므로 무방류 시스템 단계를 더 구비할 수도 있을 것이다.

<36> 이하, 본 발명을 실시예에 따라 보다 상세하게 설명한다.

<37> 실시예 1

<38> 본 발명에 따라 철이 결합된 일반 형상의 리그노셀룰로즈 미디아를 제조하기 위한 실험 방법은 다음과 같다.

<39> 먼저 물에 FeCl_3 를 용해시켜 철의 농도가 0.01M부터 3.0M까지 되도록 제조한 후, 각각의 용액에 HCl을 첨가하여 철을 해리시켰다. 이때 HCl의 농도는 0.01M, 0.1M, 0.5M, 1.0M, 2.0M, 5.0M이 되도록 하였다. 철이 해리된 상기 각각의 수용액에 단위 중량 170mg, 두께 약 1mm, 한 변의 길이가 25mm인 정사각형의 일반 형상의 리그노셀룰로즈를 넣어 철을 흡수시킨 후, 상온에서 건조시켰다. 건조 후 고정액으로서 66% NH_4OH 액을 사용하여, 셀룰로즈와 리그닌에 붙어 있는 수산기의 수소를 철로 치환시키고, 상기 철이 결합된 리그노셀룰로즈를 종류수에 넣어 미반응되거나 잔류한 철을 씻어 내었다.

<40> 그 결과, 산화철의 형태로 리그노셀룰로즈 표면에 철이 결합된 일반 형상의 리그노셀룰로즈 미디아가 제조되었다.

<41> 실시예 2

<42> 본 발명에 따라 철이 결합된 펠렛 형상의 리그노셀룰로즈 미디아를 제조하기 위한 실험 방법은 다음과 같다.

<43> 먼저, 펠렛 형상의 리그노셀룰로즈 미디아를 제조하기 위해, 종이시트를 직경이 2mm가 될 때까지 꼼꼼히 감아 막대형태로 만들고, 무독성 및 불용해성 접착제를 사용하여 종이 끝을 붙였다. 잘 말아진 종이막대를 단위 중량 30mg, 길이 5mm인 펠렛 형상으로 제조하여, 상기 일반 형상의 리그노셀룰로즈 미디아 대신에 적용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 실시하였다.

<44> 실시예 3

<45> 본 발명에 따라 알루미늄이 결합된 일반 형상의 리그노셀룰로즈 미디아를 제조하기 위한 실험 방법은 다음과 같다.

<46> 먼저 물에 AlCl_3 를 용해시켜 알루미늄의 농도가 0.01M부터 3.0M까지 되도록 제조한 후, 각각의 용액에 HCl을 첨가하여 알루미늄을 해리시켰다. 이때 HCl의 농도는 0.01M, 0.1M, 0.5M, 1.0M, 2.0M, 5.0M이 되도록 하였다. 알루미늄이 해리된 상기 각각의 수용액에 단위 중량 170mg, 두께 약 1mm, 한 변의 길이가 25mm인 정사각형의 일반 형상의 리그노셀룰로즈를 넣어 알루미늄을 흡수시킨 후, 상온에서 건조시켰다. 건조 후 고정액으로서 66% NH_4OH 액을 사용하여, 셀룰로즈와 리그닌에 붙어 있는 수산기의 수소를 알루미늄으로 치환시키고, 상기 알루미늄이 결합된 리그노셀룰로즈를 증류수에 넣어 미반응되거나 잔류한 알루미늄을 씻어 내었다.

<47> 그 결과, 산화알루미늄의 형태로 리그노셀룰로즈 표면에 알루미늄이 결합된 일반 형상의 리그노셀룰로즈 미디아가 제조되었다.

<48> 실시예 4

<49> 본 발명에 따라 알루미늄이 결합된 펠렛 형상의 리그노셀룰로즈 미디아를 제조하기 위한 실험 방법은 다음과 같다.

<50> 상기 실시예 2와 같은 방법으로 단위 중량 30mg, 직경 2mm, 길이 5mm인 펠렛 형상의 리그노셀룰로즈 미디아를 제조하여, 상기 일반 형상의 리그노셀룰로즈 미디아 대신에 적용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 같은 방법으로 실시하였다.

<51> 실시예 5

<52> 본 발명에 따라 리그닌으로 표면이 코팅되고, 철 또는 알루미늄이 결합된 리그노셀룰로즈 미디아를 제조하기 위한 실험 방법은 다음과 같다.

<53> 다이제스터에 250ml의 아황산펄프 폐액을 채운 후 리그노셀룰로즈를 침적시켰다. 다이제스터를 밀폐시킨 후 1시간에 걸쳐 110°C 이상으로 온도를 상승시켰다. 이 때, 아황산펄프 폐액에 녹아있는 리그닌이 축합반응을 일으켰고, 축합반응을 일으킨 리그닌은 리그노셀룰로즈의 표면에 코팅 되었다. 리그닌이 코팅된 리그노셀룰로즈를 적용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1 내지 4와 같은 방법으로 실시하였다.

<54> 실시예 6

- <55> 본 발명에 따라 제조된 리그노셀룰로즈 미디아와 비교 미디아의 흡착능력을 비교하기 위한 실험 방법 및 결과는 다음과 같다.
- <56> 먼저, 인공폐수를 다음과 같은 방법으로 제조하였다.
- <57> 증류수로 제조된 10mg/l 인산용액과 인공해수(Instant Ocean, Synthetic sea salt, Nitrate-Free, Phosphate-Free, Aquarium Systems Inc.)로 제조된 10mg/l 인산용액을 60ml용기에 각 50ml씩 넣어 인공폐수를 제조하였다.
- <58> 또한 CCA처리(copper, chromium and arsenic, 가장 보편적인 나무의 방부처리방법)를 위해 1% CCA용액을 25psi로 나무에 강제주입 후, 일정시간이 지난 후 나온 침출수(leachate)를 ICP-Mass로 그 농도를 측정하고 희석한 10mg/l 비소용액을 60ml용기에 각 50ml씩 넣어 인공폐수를 제조하였다.
- <59> 또한, 비교 미디아를 다음과 같은 방법으로 제조하였다.
- <60> 분말활성탄(powder activated carbon, PAC), Fe(III)산화물, Al(III)산화물(a), Al(III)산화물(r), Zn 산화물 및 Mn 산화물은 입경이 100 mesh 이상의 것을 사용했으며, 모든 약품은 알드리치제품을 사용하였다.
- <61> 증류수에서의 흡착실험을 위해, 비교 미디아는 1g씩, 상기 실시예 1에서 제조한 일반 형상의 리그노셀룰로즈 미디아는 1장, 상기 실시예 2에서 제조한 펠렛 형상의 리그노셀룰로즈 미디아는 6개를 상기 증류수 10mg/l 인산용액 및 10mg/l 비소용액에 각각 넣었다. 이는 24시간 동안 상온에서, 150rpm으로 흔들면서 실험을

하였다.

<62> 또한 인공해수에서의 흡착실험을 위해, 비교 미디아는 1g씩, 상기 실시예 1에서 제조한 일반 형상의 리그노셀룰로즈 미디아는 1장, 상기 실시예 2에서 제조한 펠렛 형상의 리그노셀룰로즈 미디아는 6개를 상기 인공해수 10mg/l 인산용액에 넣었다. 이 역시 24시간 동안 상온에서, 150rpm으로 흔들면서 같은 조건으로 실험을 하였다.

<63> 도 1은 본 발명에 의한 일반 형상의 리그노셀룰로즈 미디아의 종류수 및 인공해수에서의 흡착실험 결과를 도시하고 있고, 도 2는 본 발명에 의한 펠렛 형상의 리그노셀룰로즈 미디아의 종류수 및 인공해수에서의 흡착실험 결과를 도시하고 있으며, 이를 설명하면 다음과 같다.

<64> 인 제거율을 비교해보면, 본 발명에 따른 일반 형상의 리그노셀룰로즈 미디아를 넣은 인공폐수 및 인공해수에서는 선택적으로 -3가 물질, 즉 PO_4^{3-} 이 90% 이상 제거되었으나, 비교 미디아는 인공해수에서 -3가 물질의 제거율이 현저하게 낮았다. 따라서 본 발명에 의한 일반 형상의 리그노셀룰로즈 미디아는 종류수 뿐만 아니라 해수에도 적용될 수 있고, 그 흡착능력(2.95mg/g, 2.0mg/g)도 높음을 알 수 있었다.

<65> 또한 펠렛 형상의 리그노셀룰로즈 미디아도 일반 형상의 리그노셀룰로즈 미

디아와 마찬가지로 증류수 및 인공해수 흡착실험에서 인을 제거하였으며, 그 흡착 능력(2.64mg/g, 2.1mg/g)도 높았다. 따라서 펠렛 형상의 리그노셀룰로즈 미디아를 사용하여도 인을 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

<66> 비소 제거율을 비교해보면, 비교 미디아는 인공폐수 비소용액에서 흡착능력이 낮았으나, 일반 형상의 리그노셀룰로즈 미디아는 매우 높은 흡착능력(3.1 mg/g)을 보였다. 또한 펠렛 형상의 리그노셀룰로즈 미디아도 일반 형상의 리그노셀룰로즈 미디아와 마찬가지로 매우 높은 흡착능력(3.0 mg/g)을 나타냈다. 따라서 일반 형상의 리그노셀룰로즈 미디아 및 펠렛 형상의 리그노셀룰로즈 미디아의 비소 흡착 능력은 비교 미디아의 흡착능력보다 최고 30배 정도 높음을 알 수 있었다.

<67> 이상에서 볼 수 있듯이, 본 발명에 의한 일반 형상의 리그노셀룰로즈 미디아 및 펠렛 형상의 리그노셀룰로즈 미디아는 일반 담수 뿐만 아니라 해수에도 적용이 가능하며, 인 또는 비소에 대해 매우 높은 흡착능력을 갖는다.

<68> 실시예 7

<69> 본 발명에 따라 제조된 리그노셀룰로즈 미디아를 재생시키기 위한 실험 방법 및 결과는 다음과 같다.

<70> 흡착능력이 저하된, 상기 실시예 1에서 제조한 일반 형상의 리그노셀룰로즈

미디아 및 상기 실시예 2에서 제조한 펠렛 형상의 리그노셀룰로즈 미디아를 중류수에 1회 씻어내고, 0.01%, 0.05%, 0.1%, 0.5%, 1.0%, 2.0%, 5.0%, 7.0%, 10.0% NaOH 용액에 10분간 반응시켰다. 상기 일반 형상의 리그노셀룰로즈 미디아 및 상기 펠렛 형상의 리그노셀룰로즈 미디아를 다시 2~3회 중류수에 씻어내고, 1N HCl로 중화시켰다. 중화처리한 상기 일반 형상의 리그노셀룰로즈 미디아 및 상기 펠렛 형상의 리그노셀룰로즈 미디아를 실시예 6에서 제조하였던 인공폐수인 10mg/1 인산용액 및 10mg/1 비소용액 각 50ml에 넣어 24시간동안 흡착실험을 5차례 행하였다.

<71> 그 결과 1.0% ~ 5.0% NaOH 용액에서 매회 거의 100% 흡착능력이 회복됨을 알 수 있었다. 재생횟수는 종이 재질에 따라 결정이 되며, 최소 10회 정도 재생가능하였다.

<72> 이상은 본 발명에 대하여 실시예를 통해 상세히 설명한 것으로, 이는 단지 예시이며 본 발명을 이에 한정하는 것은 아니다.

【발명의 효과】

<73> 본 발명에 따라 제조된 철 또는 알루미늄이 결합된 리그노셀룰로즈 미디아는 그 흡착능력이 현재까지 제품화된 흡착미디아에 비해 아주 높아서 해수, 담수 및 오폐수 중의 인 뿐만 아니라 지하수 및 광산 폐수 중의 비소를 효과적으로 제거할 수 있다.

- <74> 또한 점원오염에 대해 효과적이고 간단한 처리방법을 제공할 수 있고, 종래 처리방법이 없던 비점원 오염에 대해서도 인 또는 비소 처리가 가능하다는 우수한 효과가 있다.
- <75> 더욱이, 본 발명에 의하면 리그노셀룰로즈 미디아로서 다년생 식물(나무), 일년생 식물(크네프, 벗짚, 솜)등과 같은 천연물질만을 사용하므로 인체에 무해하고, 2차 오염의 우려가 없으며, 비용도 저렴한 효과가 있다.
- <76> 또한 본 발명에 의한 철 또는 알루미늄이 결합된 리그노셀룰로즈 미디아의 재생방법은 미디아가 처음 갖고 있던 흡착능력까지 재생이 가능하여 반영구적으로 사용할 수 있어 경제적인 측면에서 큰 효과가 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

물에 철 또는 알루미늄을 함유하는 화합물을 용해시킨 다음, 산을 첨가하여 철 또는 알루미늄을 해리시키는 제 1단계;

리그노셀룰로즈를 상기 수용액에 넣어 철 또는 알루미늄을 흡수시키는 제 2 단계; 및

철 또는 알루미늄이 흡수된 상기 리그노셀룰로즈를 고정액 또는 고정가스를 사용하여, 셀룰로즈와 리그닌에 붙어 있는 수산기의 수소를 철 또는 알루미늄으로 치환시키는 제 3단계;

를 포함하는 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아 제조방법.

【청구항 2】

제 1항에 있어서,

상기 리그노셀룰로즈는 나무, 종이 또는 면 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아 제조방법.

【청구항 3】

제 1항에 있어서,

상기 리그노셀룰로즈는 웨이브형상이고,

상기 펠렛 형상은 종이시트를 감아 접착제를 사용하여 막대형태로 제조된 것을 특징으로 하는 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아 제조방법.

【청구항 4】

제 1 또는 제 3항에 있어서,

상기 제 1단계에서 철 또는 알루미늄을 함유하는 화합물은 FeI_2 , FeCl_2 , FeCl_3 , FeBr_2 , FeBr_3 , FeF_2 , FeF_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FePO_4 , AlI_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , AlF_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 또는 AlPO_4 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아 제조방법.

【청구항 5】

제 1 또는 제 3항에 있어서,

상기 1단계에서 첨가되는 산은 HCl , H_2SO_4 또는 HNO_3 용액 중 어느 하나 인 것을 특징으로 하는 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아 제조방법.

【청구항 6】

제 1 또는 제 3항에 있어서,

상기 제 2단계에서 리그노셀룰로즈는 아황산펄프 폐액에 녹아 있는 리그린이

그 표면에 더 코팅된 것을 특징으로 하는 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아 제조방법.

【청구항 7】

제 1 또는 제 3항에 있어서,
상기 제 2 단계에서 리그노셀룰로즈를 상기 수용액에 넣어 철 또는 알루미늄을 흡수시킨 후, 상온에서 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아 제조방법.

【청구항 8】

제 1 또는 제 3항에 있어서,
상기 고정액 또는 고정가스는 알카리용액 또는 알카리가스인 것을 특징으로 하는 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아 제조방법.

【청구항 9】

제 8항에 있어서,
상기 알카리용액 또는 알카리가스는 NaOH, KOH, Ca(OH)₂ 또는 NH₄OH 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아 제조방법.

【청구항 10】

제 1항의 제조방법에 의해 제조된 리그노셀룰로즈에 인 또는 비소를 흡착시키고, 이로 인해 흡착능력이 저하된 상기 리그노셀룰로즈를 알카리용액에 넣어 반응 시킨 후, 산으로 중화 처리하는 것을 특징으로 하는 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아의 재생방법.

【청구항 11】

제 10항에 있어서,
상기 리그노셀룰로즈는 펠렛 형상이고,
상기 펠렛 형상은 종이시트를 감아 접착제를 사용하여 막대형태로 제조된 것을 특징으로 하는 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아의 재생방법.

【청구항 12】

제 10항 또는 제 11항에 있어서,
상기 알카리용액은 NaOH, KOH, Ca(OH)₂ 또는 NH₄OH 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아의 재생방법.

【청구항 13】

제 10항 또는 제 11항에 있어서,

상기 산은 HCl, H₂SO₄ 또는 HNO₃ 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아의 재생방법.

【청구항 14】

제 1항의 제조방법에 의해 제조되고, 해수, 담수 및 오폐수 등의 용존성 인 또는 지하수 및 광산 폐수 등의 용존성 비소를 제거하기 위하여 사용되는, 수처리 용 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아.

【청구항 15】

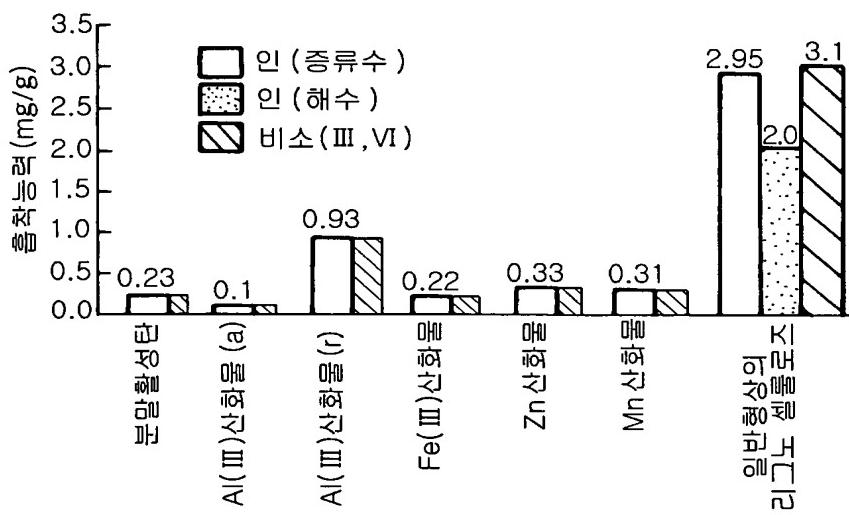
제 14항에 있어서,

상기 리그노셀룰로즈는 펠렛 형상이고,

상기 펠렛 형상은 종이시트를 감아 접착제를 사용하여 막대형태로 제조된 것을 특징으로 하는 수처리용 철 또는 알루미늄 결합 리그노셀룰로즈 미디아.

【도면】

【도 1】



【도 2】

